

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/20620 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01F 1/06, 1/08 CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北
浜4丁目7番19号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03816 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2000年6月12日 (12.06.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池上 尚
(IKEGAMI, Takashi) [JP/JP]; 〒661-0012 兵庫県尼崎
市南塚口町6丁目9-2-103 Hyogo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 池条重信, 外(IKEJYO, Shigenobu et al.); 〒
541-0044 大阪府大阪市中央区伏見町3丁目3-3 芝川ビ
ル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).
- 特願平11/255109 1999年9月9日 (09.09.1999) JP
特願2000/72568 2000年3月15日 (15.03.2000) JP
特願2000/110599 2000年4月12日 (12.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友 添付公開書類:
特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS — 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CORROSION-RESISTANT R-Fe-B BONDED MAGNET AND POWDER FOR FORMING R-Fe-B BONDED MAGNET AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 耐食性R-Fe-B系ボンド磁石及びR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末とその製造方法

(57) Abstract: A powder for forming a R-Fe-B bonded magnet, wherein an R compound, such as an R oxide, an R carbide, an R nitride or an R hydride, which is contained in a raw material powder such as a super rapidly cooled powder or a hydrogen treated powder (HDDR powder) and reacts with water vapor to change into R(OH)₃, has been converted to a R hydroxide R(OH)₃ being stable in the air by subjecting the raw material powder to a heat treatment in an atmosphere of a pressured water vapor. The powder for forming an R-Fe-B bonded magnet is free from the generation of a white powder in the surface of or inside a bonded magnet formed from the powder, and accordingly, is free from the occurrence of cracking, chipping, swelling or the like in the bonded magnet caused by volume expansion of a white powder. Thus, the above powder can be used for preparing an R-Fe-B bonded magnet which is free from the white powder which has been observed in a conventional R-Fe-B bonded magnet in the use for a long period of time and is reduced in the occurrence of defects such as cracking, chipping, swelling and the like.

(57) 要約:

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石において、長期の使用中に発生する白粉を防止して割れ、欠け、膨れ等の不良発生を低減したR-Fe-B系ボンド磁石の提供を目的とし、超急冷粉あるいは水素化处理粉(HDDR粉末)などの原料粉末を、水蒸気圧雰囲気中にて加熱処理して、原料粉末に含有のR酸化物、R炭化物、R窒化物、R水素化物など水蒸気と反応してR(OH)₃となるR化合物を大気中で安定なR水酸化物(R(OH)₃)に変化させておくことにより、ボンド磁石表面あるいは内部に白粉を生じることがなくなり、必然的に白粉の体積膨張によりボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等を生じることがない。

WO 01/20620 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

耐食性R-Fe-B系ボンド磁石及びR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末 とその製造方法

技術分野

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石が使用中に発生する白粉発生に伴う割れ、欠け、膨れ等の不良発生及び錆びによる不良発生を防止した耐食性R-Fe-B系ボンド磁石に関する。さらに詳述すると、この発明は、水蒸気圧雰囲気中にて処理する工程で磁石成形用粉末にR酸化物、R窒化物、R炭化物、R水素化物など水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、 $R(OH)_3$ を1ppm~200ppm含有させ、あるいはさらに成形後、R-Fe-B系ボンド磁石表面に有機系樹脂を被覆することにより、割れ、欠けの原因となるR水酸化物などによる白粉及び錆の発生を防止した耐食性R-Fe-B系ボンド磁石とその磁石成形用粉末並びにそれらの製造方法に関する。

背景技術

資源的に豊富で安価なR(希土類元素Nd,Pr等)やFeを主成分として用いることにより、R-Fe-B系永久磁石は、従来の高性能のSm-Co系磁石に比べて、高性能で且つ安価に製造できるもので、今日、焼結磁石やボンド磁石として種々の形態のものが製造され、広い範囲の用途で使用されている。

一般に、R-Fe-B系ボンド磁石は、同系ボンド磁石成形用粉末に結合剤の樹脂を配合混合後、成形して製造される。このR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末は、鑄塊粉碎法、Ca還元拡散法、安価な超急冷法、あるいは再結晶微細組織が得られ、磁氣的に異方性化できる水素化処理法(HDDR法)により製造されている。

前記R-Fe-B系ボンド磁石は、大気中での長期間使用中に前記磁石表面及び内部で白粉発生現象が生じ、白粉の体積膨張により、磁石の割れ、欠け、膨れ等の不良品が発生する場合があることが知られている。

この白粉発生現象は、ボンド磁石の主要用途であるモーターなど厳密な寸法精度が要求される用途や、ハードディスクドライブ等の清浄性を要求される用途において、致命的欠陥を与えることになる。

発明の開示

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石において、前記の白粉発生を防止して、これに伴う割れ、欠け、膨れ等の不良発生を防止した、R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末及びR-Fe-B系ボンド磁石とその製造方法の提供を目的としている。

発明者らは、ボンド磁石に発生する白粉発生に伴う体積膨張現象の原因について種々検討した結果、ボンド磁石用原料粉末は溶製あるいは熱処理中に原料合金内にスラグの混入、あるいは表面反応物などにより、1~200ppm程度のR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等(R化合物)を生じ、前記の種々R化合物は大気中の水蒸気と反応することにより、R水酸化物に変化することに着目した。

R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末において、超急冷法による超急冷粉は、合金溶湯を急冷ロールにより超急冷にてアモルファス化した後、結晶化熱処理して得られるものである。また、水素化処理粉は、鑄塊粉碎法又はCa還元拡散法などにより得られた原料粉末を水素吸蔵処理、脱水素処理を行って、磁氣的に異方性を有する再結晶微細組織を得ている。

R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末に、特に、上記の超急冷粉あるいは水素化処理粉(HDDR粉末)を用いる場合、これら原料粉末は前述の製造工程中の熱処理により、含有のR酸化物、炭化物等がたとえ大気中で安定なR水酸化物と

なっても、R水酸化物は前記熱処理で再び大気中で不安定なR酸化物に変化してしまう。

発明者らは、前記超急冷粉又は水素化処理粉を用いて製造されたボンド磁石は、長期間使用中、ボンド磁石に含有のR酸化物、炭化物等は大気中の水蒸気と反応してR水酸化物に変化し、ボンド磁石表面あるいは内部に白粉発生が起こり、その体積膨張によりボンド磁石の割れ、欠け、膨れ等の原因になることを知見した。

そこで発明者らは、R化合物のうち、常温大気中ではR水酸化物が一番安定であることに着目し、ボンド磁石成形用粉末中に存在するR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等のR化合物を成型直前に予めR水酸化物に変化させて安定させ、前記R化合物の残量を10ppm以下とすることにより、使用中のR-Fe-B系ボンド磁石の割れ、欠け、膨れ等の原因となる、白粉発生に伴う体積膨張を防止できることを知見した。さらにこの防止方法は塗装なしでも白粉発生に伴う体積膨張を防止できることを知見した。

また、発明者らは、R-Fe-B系ボンド磁石特有の問題である錆についても検討した。ボンド磁石の磁気特性を左右する $R_2Fe_{14}B$ 相が酸化されることにより、錆が発生するが、従来のR-Fe-B系永久磁石に発生する錆を防止するために磁石表面への有機系樹脂塗装が有効である。しかし、使用条件によっては、前記塗装方法では、塗装によって得られる有機系樹脂被覆層に生じる不可避なピンホールが発生し、錆びの発生を防止できない問題があることを知見した。

そこで発明者らは、さらに優れた錆び止めと白粉発生に伴う体積膨張を防止について検討を加えた結果、

1)R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末中に含まれる不可避的なR酸化物、R窒化物、R炭化物、R水素化物などの白粉を生成する希土類化合物を、特定条件の水蒸気雰囲気中で処理して、R水酸化物に変化させた後、前記成形用粉末に結合剤の樹脂を混合、成形して、所要形状、寸法のボンド磁石を得た後、

- 2)前記ボンド磁石表面に特定量のフッ素樹脂及び顔料あるいは有機錯塩染料の1種又は2種を含む有機系樹脂を塗布することにより、
- 3)前記樹脂被覆層に発生 of 不可避的なピンホールからの水分等進入をフッ素樹脂の含有にて付与した撥水性によって防止し、
- 4)また水分以外の酸化性ガスの有機系樹脂被膜を透過することを、顔料にて遮蔽すること、もしくは有機錯塩染料の防錆効果により、白粉及び錆発生を同時に防止できることを知見し、この発明を完成した。

発明を実施するための最良の形態

この発明は、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理して、前記原料粉末中に含有のR酸化物、炭化物、窒化物、水素化物等のR化合物を大気中で安定なR水酸化物($R(OH)_3$)に変化させ、これを含有する粉末を得ることを特徴とする。

この発明は、いずれの製法によるR-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末をも対象とし、特に白粉発生が起こりやすい、超急冷法により得られたアモルファス状態の原料粉末を結晶化熱処理して得られた磁石用原料粉末、あるいは鑄塊粉碎法等により得られた粉末を再結晶微細組織にするための H_2 吸蔵処理、脱 H_2 処理の水素化処理により得られた磁石用原料粉末を対象とする。

詳述すると、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末には、所要のR-Fe-B系合金を溶解し鑄造後に粉碎する溶解粉碎法、Ca還元にて直接粉末を得る直接還元拡散法、所要のR-Fe-B系合金を溶解ジェットキャスターでリボン箔を得てこれを粉碎、焼鈍する急冷合金法、所要のR-Fe-B系合金を溶解し、これをガスアトマイズで粉末化して熱処理するガスアトマイズ法、所要原料金属を粉末化したのち、メカニカルアロイングにて微粉末化して熱処理するメカニカルアロイ法による粉末が採用できる。

さらに、R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末には、所要の合金溶湯を急冷ロールにて超急冷してアモルファス化した後、結晶化熱処理して得られる超急冷粉、及び所要組成の合金鋳塊を粗粉碎して得られた粗粉碎粉を0.1atm以上10atm以下(常温換算、以降0.1atm~10atmで表示する。~で示す他の単位の範囲も同様)のH₂ガス又はそれに等しいH₂分圧を有する不活性ガス(N₂ガスを除く)中で、例えば、500℃~900℃に30分~8時間加熱保持後、さらにH₂分圧 1×10^{-2} Torr以下にて500℃~900℃に30分~8時間保持の脱H₂処理を行って平均結晶粒径が0.05 μ m~1 μ mの再結晶微細集合組織からなる水素化処理粉がある。

この発明において、水蒸気圧雰囲気中での加熱処理は、好ましくは水蒸気圧が15mmHg~350mmHgである。水蒸気圧が15mmHg未満ではR(OH)₃への反応が不十分となり、又時間が長時間となり、製造コスト高になり好ましくない。又、350mmHgを超えると磁石原料粉末の磁気特性が大きく低下するため好ましくない。さらに好ましい水蒸気圧は、50mmHg~200mmHgである。

この発明において、処理温度は、-10℃~200℃の範囲が好ましい、-10℃未満では反応に長時間を要して、製造コスト高になり、又、200℃を超えると磁石原料粉末の磁気特性が大きく低下するため好ましくない。好ましい加熱処理温度は、0℃~100℃であり、より好ましくは30℃~80℃の温度である。

この発明において、加熱処理時間は、3時間から260時間が好ましく、例えば加熱温度が40℃の場合は25~40時間の加熱、また80℃の加熱温度の場合は5~10時間の加熱が好ましい。

この発明において、加熱処理する雰囲気は水蒸気を含んだ大気、Ar、N₂等が選択できる。又、加熱時の圧力は大気圧が設備を安価にできるため好ましいが、加圧、減圧中に行ってもよい。また、水蒸気によってR(OH)₃へ反応させているが、同等の反応が起こる気体種であれば特に限定しない。

この発明の磁石成形用粉末に、水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物が10ppmを超えて含有されると水蒸気と反応して白粉を発生するので好ましくなく、前記R化合物量を10ppm以下とする。

この発明による磁石成形用粉末は、 $R(OH)_3$ を含有することを特徴とするが、含有量は1ppm~200ppmが好ましく、1ppm未満の磁石原料粉末は実際上、得ることは不可能であり、200ppmを超えると磁石として有効な体積が減少しすぎるため磁気特性が低下する理由にて好ましくない。

この発明において、R-Fe-B系ボンド磁石は、等方性、異方性ボンド磁石のいずれも対象とし、例えば圧縮成形の場合は、所要組成、性状の磁性粉末に熱硬化性樹脂、カップリング剤、潤滑剤や滑剤等を添加混練した後、圧縮成形し加熱して樹脂を硬化して得られ、射出成形、押し出し成形、圧延成形の場合は、磁性粉末に熱可塑性樹脂、カップリング剤、潤滑剤や滑剤等を添加混練したのち、射出成形、押し出し成形、圧延成形のいずれかの方法にて成形して得られる。

またこの発明において、バインダー樹脂には、射出成形では、6Pa、12Pa、PPS、PBT、EVA等、又押出成形、カレンダーロール、圧延成形ではPVC、NBR、CPE、NR、ハイパロン等、又圧縮成形には、エポキシ樹脂、DAP、フェノール樹脂等が利用でき、必要に応じて、公知の金属バインダーを用いることができる。さらに、助材には成形を容易にする滑剤や樹脂と無機フィラーの結合剤、シラン系、チタン系等のカップリング剤などを用いることができる。

この発明において、ボンド磁石表面に錆発生防止のために被覆する有機系樹脂中に含まれるフッ素樹脂は、被覆層に撥水性を付与するための成分である。フッ素樹脂の含有量は、2wt%未満では被覆層に十分なる撥水性が得られず、また70wt%を超えると被覆層と磁石との十分な密着性が得られないため、フッ

素樹脂の含有量は2wt%~70wt%とする。好ましくは2wt%~40wt%の範囲である。

フッ素樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ化エチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(PFA)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(EPE)、四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂(ETFE)、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂(PCTFE)、三フッ化塩化エチレン-エチレン共重合樹脂(ECTFE)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、フッ化ビニル樹脂(PVE)から選ばれた1種である。このうち四フッ化エチレン樹脂(PTFE)が好ましく、さらに低分子量(分子量50万以下)のものが密着性の点から好ましい。

有機系樹脂被覆層に含有の顔料は、被覆層中の酸素等の酸化性ガスの透過経路を分散させて、前記ガスの透過し難い被覆層構造にするために含有させるのであり、顔料としては二酸化チタン、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック等が用いられる。

顔料の含有量は、0.5wt%未満では前記ガス透過経路の分散効果が不十分であり、50wt%を超えると有機系樹脂被覆層中に含まれるアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、又はポリエステル樹脂等有機系樹脂の密着性向上成分が少なくなり、十分な密着性が得られなくなり、好ましくないため0.5wt%~50wt%に限定する。

有機系樹脂被覆層中に染料は、防錆効果があるため含有するもので、前記染料としてはクロム錯塩染料が好ましい。前記染料の含有量は、0.2wt%未満では防錆効果が著しく小さく、また10wt%を超えるとその効果は飽和して好ましくないため、0.2wt%~10wt%に限定する。

前記染料と複合して顔料を含有する場合、顔料の含有量は、0.2wt%~50wt%が好ましく、0.2wt%未満では酸化性ガス透過経過の分散効果

が不十分であり、又50wt%を超えると有機系樹脂被覆層中に含まれるエポキシ樹脂等有機系樹脂の密着性向上成分が少なくなり、十分な密着性が得られない。

この発明において、有機系樹脂被覆層に含まれるフッ素樹脂、顔料以外にアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれた1種又は2種以上を含有する。これは、フッ素樹脂単独では金属や他樹脂との密着性が劣るため、密着性を向上、改善するために被覆の焼付温度を400℃の高温を必要とし、被覆する磁石中の磁石粉末及び結合樹脂を酸化や分解を招来して悪影響を及ぼすことを防止するためである。

すなわち、この発明では、被覆する磁石中の磁石粉末と結合樹脂、及びヨーク等の磁気回路構成部材と前記被覆磁石を接着する接着剤との密着性の良いアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれた1種又は2種以上を選択して、被覆層の構成樹脂とすることにより、被覆層と磁石及び被覆層を有する磁石を接着する磁気回路構成部材との密着性を改善向上できる。

ボンド磁石表面の有機系樹脂被覆層の厚みは、1 μ m未満では有機系樹脂被覆層が均一にならないため、十分な撥水性や酸化性ガスの透過分散経路を遮断できず、又50 μ mを超えると効果の向上は得られず、又コスト高になるので好ましくないため、1 μ m～50 μ mに限定する。さらに好ましい被覆層厚は5～30 μ mである。

この発明において、R-Fe-B系磁石原料粉末の組成は特に限定しないが、以下の組成が磁石組成の点で好ましい。希土類元素Rは、組成の10原子%～30原子%を占めるが、Nd,Pr,Dy,Ho,Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La,Ce,Sm,Gd,Er,Eu,Tm,Yb,Lu,Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、シジウム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

Rは、上記系磁石粉末における必須元素であって、10原子%未満では α -鉄が多く析出し、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下してすぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、Rは、10原子%~30原子%の範囲が望ましい。

Bは、上記系磁石粉末における必須元素であって、2原子%未満では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 正方晶以外の異構造が主相となり、高い保磁力(iHc)は得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは2原子%~28原子%の範囲が望ましい。

Feは、上記系磁石粉末において必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、80原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~80原子%の含有が望ましい。

また、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損なうことなく、温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの50%を超えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの置換量がFeの5原子%~30原子%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

また、R,B,Feのほか、工業的生産上不可避的な不純物の存在を許容でき、例えば、Bの一部を4.0wt%以下のC、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

さらに、Al,Ti,V,Cr,Mn,Bi,Nb,Ta,Mo,W,Sb,Ge,Ga,Sn,Zr,Ni,Si,Zn,Hf,Cuのうち少なくとも1種は、磁石粉末に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改

善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。
なお、添加量の上限は、ボンド磁石の(BH)maxや(Br)値を所要値とするに必要な該条件を満たす範囲が望ましい。

実施例

実施例1

铸塊粉碎法により得られた、R12.8at%-B6.3at%-Co14.8at%-Ga0.25at%-Zr0.09at%-残部Feからなる組成の平均粒径150 μ mの粗粉碎粉を用いた。粗粉碎粉を1atm(常温換算)のH₂ガス中で820℃に1.5時間保持のH₂吸蔵処理後、さらに40Torr Ar減圧気流にて850℃に0.5時間保持の脱H₂処理を行って、平均結晶粒径が0.4 μ mの再結晶微細集合組織からなる水素化处理粉を得た。得られた水素化处理粉中に含まれるR₂O₃量は200ppm、R(OH)₃量は0.9ppmであった。

上記の水素化处理粉を磁石用原料粉末として、水蒸気圧180mmHgの雰囲気中で温度70℃、15時間保持の加熱処理を行って成形用粉末を得た。得られた成形用粉末中に含まれるR₂O₃量は7ppm、R(OH)₃量は180ppmであった。

得られた成形用粉末に3.5wt%のエポキシ樹脂を混合配合後、成形圧6T/cm²、12kOeの磁界中にて、寸法10mm×10mm×10mmに成形後、硬化温度150℃に60分加熱してボンド磁石50個を作製した。

得られたボンド磁石を、125℃、相対湿度85%、0.2MPaの雰囲気中で12時間放置する加速試験を行った。尚、本試験条件では赤錆は発生せず、白粉のみ試験できる。その時の外観状況、不良率を測定した結果を表1に表す。

実施例2

実施例1と同一組成、同一条件にて作製した成形用粉末を用いて、実施例1と同一条件にてボンド磁石50個を作製した。

得られたボンド磁石表面に、フッ素樹脂としてPTFEを30wt%、顔料としてカーボンブラックを2wt%、残部エポキシ樹脂からなる有機系樹脂を有機溶媒

に溶解分散させた後、スプレー法にて塗布後に乾燥し、150℃に30分間硬化処理して、層厚25 μ mの有機被覆層を有するボンド磁石を得た。

得られたボンド磁石を、80℃、相対湿度90%に1000時間放置した。尚、本試験条件は赤錆、白粉の両方の試験ができる条件である。その磁気特性、外観状況、不良率を測定した結果を表2に表す。

実施例3

実施例1と同一組成で、同一条件にて作製した成形用粉末を用いて、実施例1と同一条件にてボンド磁石50個を作製した。得られたボンド磁石表面に、フッ素樹脂としてPTFEを6wt%、有機錯塩染料としてクロム錯塩染料として3wt%、残部エポキシ樹脂48wt%、アクリル樹脂43wt%からなる有機系樹脂をスプレー法にて塗布後、実施例2と同一条件にて硬化処理して層厚25 μ mの有機被覆層を有するボンド磁石を得た。

得られたボンド磁石を、80℃、相対湿度90%に1000時間、放置した後、その磁気特性、外観状況、不良率を測定した結果を表2に表す。

実施例4

実施例1と同一組成で、同一条件にて作製した成形用粉末を用いて、実施例1と同一条件にてボンド磁石50個を作製した。得られたボンド磁石表面に、フッ素樹脂としてPTFEを25wt%、顔料としてカーボンブラックを1wt%、有機錯塩染料としてクロム錯塩染料として3wt%、残部エポキシ樹脂48wt%、ポリエステル樹脂23wt%からなる有機系樹脂をスプレー法にて塗布後、実施例2と同一条件にて硬化処理して層厚20 μ mの有機被覆層を有するボンド磁石を得た。

得られたボンド磁石を、80℃、相対湿度90%に1000時間、放置した後、その磁気特性、外観状況、不良率を測定した結果を表2に表す。

比較例1

実施例1と同一工程で得られた水素化処理粉を用いて、水蒸気雰囲気中で加熱処理することなく、直接、実施例1と同一条件にてボンド磁石を作成した。

得られたボンド磁石中に含まれるR化合物を測定した結果、 R_2O_3 量は190ppm、 $R(OH)_3$ 量は0.3ppmであった。

得られたボンド磁石を125℃、相対湿度85%、0.2MPaの雰囲気中で12時間放置する加速試験を行った。その時の外観状況、不良率を測定した結果を表1に表す。

比較例2

実施例1と同一工程で得られた水素化処理粉を用いて、実施例1と同一条件で水蒸気加熱処理及びボンド磁石の成形を行った。得られたボンド磁石にポリエステル樹脂のみをスプレー法にて塗装後、実施例2と同一条件にて焼付けを行った。得られたボンド磁石を80℃、相対湿度90%に1000時間放置した後、その磁気特性、外観状況、不良率を測定した結果を表2に表す。

比較例3

比較例1と同一工程で得られたボンド磁石に実施例2と同一工程、同一条件にて有機系樹脂塗装及び硬化処理して、層厚30 μ mの有機被覆層を有するボンド磁石を得た。得られたボンド磁石を80℃、相対湿度90%に1000時間放置した後、その磁気特性、外観状況、不良率を測定した結果を表2に表す。

表1

	外観状況(発生個数)			不良率 (%)
	割れ疵	欠け疵	膨れ	
実施例1	0	0	0	0
比較例1	10	8	32	100

表2

	磁気特性			外観(発生個数)				不良率 (%)
	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	赤錆	割れ疵	欠け疵	膨れ	
実施例2	8.2	11.8	15.0	0	0	0	2	4
実施例3	8.2	11.8	15.0	0	0	0	1	2
実施例4	8.2	11.9	15.0	0	0	0	0	0
比較例2	8.1	11.7	14.7	30	0	0	0	60
比較例3	8.2	11.9	15.1	0	7	5	28	80

産業上の利用可能性

従来、超急冷粉又は水素化处理粉を原料粉末として製造されたR-Fe-B系ボンド磁石は、長期間の使用で、ボンド磁石に含有のR酸化物などは大気中の水蒸気と反応してR水酸化物に変化してボンド磁石表面あるいは内部に白粉発生が起こり、その体積膨張によりボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等の欠陥を発生した。

この発明によると、上記の白粉発生源となるボンド磁石中のR化合物の全てをR水酸化物に変化させて安定化するため、磁石の使用で白粉の発生がなく、ボンド磁石に割れ、欠け、膨れ等の欠陥がなく、あるいはさらに磁石表面に有機系樹脂被覆層を形成することにより、錆発生を防止して、長期に渡って安定した外観、磁石特性を維持することが可能となる。

請求の範囲

1. 水蒸気との反応で希土類水酸化物となり得るR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm～200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末と樹脂からなる耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
2. 水蒸気との反応で希土類水酸化物となり得るR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm～200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末と樹脂からなる耐食性R-Fe-B系ボンド磁石表面に有機系樹脂被覆層を形成してなる耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
3. 有機系樹脂被覆層は2wt%～70wt%のフッ素樹脂と0.5wt%～50wt%の顔料又は0.2wt%～10wt%金属錯塩染料の1種又は2種(但し、金属錯塩染料含有の場合は顔料の含有量は0.2wt%～50wt%)と、残部がアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びポリエステル樹脂の1種又は2種以上からなる請求項2に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
4. 有機系樹脂被覆層の厚みは1 μ m～50 μ mである請求項2に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石。
5. R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理し、水蒸気との反応で希土類水酸化物となり得るR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm～200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末を得る工程、当該ボンド磁石成形用粉末をボンド磁石化する工程を含む、耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

6. R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理し、水蒸気との反応で希土類水酸化物となり得るR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm~200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末を得る工程、当該ボンド磁石成形用粉末をボンド磁石化する工程、得られたR-Fe-B系ボンド磁石表面に有機系樹脂被覆層を形成する工程を含む耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
7. 水蒸気圧雰囲気中での処理条件は、水蒸気圧が15mmHg~350mmHg、処理温度が-10℃~200℃である請求項5又は請求項6に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
8. 水蒸気圧雰囲気中での処理条件は、水蒸気圧が50mmHg~200mmHg、処理温度が30℃~80℃である請求項7に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
9. 有機系樹脂被覆層は2wt%~70wt%のフッ素樹脂と、0.5wt%~50wt%の顔料又は0.2wt%~10wt%の金属錯塩染料の1種又は2種(但し、金属錯塩染料含有の場合は顔料の含有量は0.2wt%~50wt%)と、残部がアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びポリエステル樹脂の1種又は2種以上からなる請求項6に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
10. 有機系樹脂被覆層の厚みは1μm~50μmである請求項6に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。
11. 超急冷法又は水素化処理法(HDDR法)にて得られた磁石用原料粉末を用いる請求項5又は請求項6に記載の耐食性R-Fe-B系ボンド磁石の製造方法。

12. R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末中に水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm~200ppm含有するR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末。
13. R-Fe-B系ボンド磁石用原料粉末を水蒸気圧雰囲気中にて処理して、水蒸気と反応して $R(OH)_3$ となるR化合物を10ppm以下、希土類水酸化物を1ppm~200ppm含有する粉末を得るR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。
14. 水蒸気圧が15mmHg~350mmHg、処理温度が $-10^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ である請求項13に記載のR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。
15. 水蒸気圧が50mmHg~200mmHg、処理温度が $30^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ である請求項14に記載のR-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。
16. 超急冷法又は水素化処理法(HDDR法)にて得られた磁石用原料粉末を用いる請求項13に記載R-Fe-B系ボンド磁石成形用粉末の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F 1/06, 1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F 1/06, 1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-324910, A (Seiko Epson Corporation), 13 November, 1992 (13.11.92) (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 22 August, 2000 (22.08.00)

Date of mailing of the international search report
 05 September, 2000 (05.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/06, 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/06, 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-324910, A (セイコーエプソン株式会社), 1 3. 11月. 1992 (13. 11. 92), (ファミリーなし)	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 義三

電話番号 03-3581-1101 内線 6794

5R

7371